

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.07.03
10/518491

RECD 05 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年 7月30日

出願番号 Application Number: 特願2002-221373

[ST. 10/C]: [JP 2002-221373]

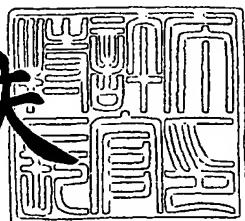
出願人 Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 OSK-4832
【提出日】 平成14年 7月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 33/08
C08L 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社
大阪工場内

【氏名】 小谷 準

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社
大阪工場内

【氏名】 中川 佳樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金型離型性を有する硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の4成分：

- (A) ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも1個含有するビニル系重合体(I)、
- (B) ヒドロシリル基含有化合物(II)、
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D) 金属石鹼、

を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項2】 ビニル系重合体(I)の分子量分布が1.8未満である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 ビニル系重合体(I)の主鎖が(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造される場合の請求項1又は2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 ビニル系重合体(I)が(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 ビニル系重合体(I)がアクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】 ビニル系重合体(I)がアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】 ビニル系重合体(I)の主鎖がリビングラジカル重合法により製造されるものであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】 リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項7記載の硬化性組成物。

【請求項9】 原子移動ラジカル重合が、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とす

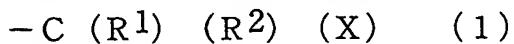
ることを特徴とする請求項 8 記載の硬化性組成物。

【請求項 10】 触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体であることを特徴とする請求項 9 記載の硬化性組成物。

【請求項 11】 触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項 10 記載の硬化性組成物。

【請求項 12】 (A) 成分が以下の工程：

(1) ビニル系モノマーを原子移動ラジカル重合法により重合することにより、一般式 (1) で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し、



(式中、 R^1 および R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。X は塩素、臭素またはヨウ素を示す。)

(2) 前記重合体の末端ハロゲンをヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する置換基に変換する；

により得られるビニル系重合体である請求項 1～11 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】 (A) 成分が以下の工程：

(1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することにより、ビニル系重合体を製造し、

(2) 続いて重合性の低いアルケニル基を少なくとも 2 個有する化合物を反応させる；

により得られるビニル系重合体である請求項 1～12 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 14】 ビニル系重合体 (I) 中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体の末端に含有されてなる請求項 1～13 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 15】 ヒドロシリル基含有化合物 (II) がオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項 1～14 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 16】 (D) 成分がステアリン酸金属塩類である請求項 1～15 のい

ずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項17】 (D) 成分がステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛からなる群から選択される1つ以上である請求項17に記載の硬化性組成物。

【請求項18】 請求項1～18のいずれか一項に記載の硬化性組成物に、(E) 成分として補強性シリカを必須成分として含有させてなる硬化性組成物。

【請求項19】 (A) 成分のアルケニル基と(B) 成分のヒドロシリル基のモル比を5～0.2とし、(A) 成分中のアルケニル基1モルに対して(C) 成分を 10^{-1} ～ 10^{-8} モル使用し、さらに(A) 成分100重量部に対して(D) 成分を0.025～5重量部使用することを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項20】 (A) ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少な
くとも1個含有するビニル系重合体(I)、(B) ヒドロシリル基含有化合物(I
I)、及び(C) ヒドロシリル化触媒を必須成分とする硬化性組成物に、(D)
金属石鹼を添加することを特徴とする、硬化物の金型離型性の改善方法。

【請求項21】 請求項1～19のいずれか一項記載の硬化性組成物より得られた硬化物。

【請求項22】 成形体を作成した後の脱型時に、硬化物が実質的に破損しないことを特徴とする請求項21記載の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、アルケニル基含有ビニル系重合体と、ヒドロシリル基含有化合物、ヒドロシリル化触媒を必須成分とし、金型離型性を有する成形用硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニル系重合体や(メタ)アクリル系重合体を主成分とする成形体は、高分子量の重合体を各種添加剤とともにロールやミル等を用いて加熱状態で混連し、成

形することにより得られている。熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を成形する場合は、加熱溶融状態で成形する必要があり、熱に弱い添加剤を用いる事ができないなどの問題がある。またアクリルゴムに代表されるゴムを成形する場合は、未加硫ゴムに充填材、加硫剤等の配合剤を混練した後に加硫成形することにより得られるが、この場合上記の問題点以外に、混練り時にロールに付着したり、シーティング時に平滑になりにくかったり、あるいは成形時に非流動性である等の加工性の悪さと加硫速度の遅さ、あるいは長時間のポストキュアが必要である等硬化性の悪さにも問題がある。これらの課題を解決するために特開平9-272714号公報、特開2000-154255号公報等には、アルケニル基含有ビニル系重合体とヒドロシリル基含有化合物とを含み、ヒドロシリル化反応により硬化しうる硬化性組成物が開示されている。しかしこのような硬化性組成物より得られた硬化物については、金型離型性が十分ではないことがあり、成形体などを作成した後の脱型時などに硬化物が破損して、いわゆるゴム裂けが発生したり、場合によっては金型からゴムが剥がれなくなることもあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、一般的に良好な機械特性、耐油性、耐熱性、耐候性等を示す硬化物を与える、ビニル系重合体を含有し、ヒドロシリル化反応により硬化し得る成形用硬化性組成物において、金型離型性に優れる成形用硬化性組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ね、アルケニル基含有ビニル系重合体をヒドロシリル化反応により硬化し得る硬化系（付加型硬化系）に適用する際に、金属石鹼を添加することで金型離型性に優れる組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、

以下の4成分：

(A) ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも1個含有す

るビニル系重合体（I）、

- (B) ヒドロシリル基含有化合物 (II)、
 - (C) ヒドロシリル化触媒、
 - (D) 金属石鹼、

を必須成分とする硬化性組成物に関するものである。

〔0005〕

【発明の実施の形態】

以下に本発明の硬化性組成物について詳述する。

<<ビニル系重合体（I）について>>

<主鎖>

タ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ) アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ) アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0006】

本発明の重合体（I）の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレン換算で求めることができる。

【0007】

本発明のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500～1,000,000の範囲が好ましく、1000～100,000がさらに好ましい。分子量が低くなりすぎると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、逆に高くなりすぎると、取扱いが困難になる。

<重合体の合成法>

本発明のビニル系重合体（I）は種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されないが、モノマーの汎用性、制御の容易性の点からラジカル重合法が好ましい。ラジカル重合の中でも制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。

【0008】

アルケニル基の導入方法としては重合反応系中で直接アルケニル基を導入する方法、特定の官能基を有するビニル系重合体を合成し、特定の官能基を1段階あるいは数段階の反応でアルケニル基に変換する方法が挙げられる。

以下にこれらの合成方法について詳述する。

ラジカル重合

ラジカル重合法による官能基を有するビニル系重合体の合成方法は「一般的なラジカル重合法」と「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0009】

「一般的なラジカル重合法」とはアゾ系化合物、過酸化物等の重合開始剤を用いて特定の官能基を有するビニル系モノマー（以下、「官能性モノマー」という。）と他のビニル系モノマーとを単に共重合させる方法である。一方、「制御ラ

ジカル重合法」とは末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することができる方法である。

一般的なラジカル重合

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であり、本発明においても利用することができるが、共重合であることから特定の官能基は確率的にしか重合体中に導入されない。従って官能化率の高い重合体を得る場合には、官能性モノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

制御ラジカル重合

「制御ラジカル重合法」は「連鎖移動剤法」と「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0010】

「制御ラジカル重合法」は特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合を行うことを特徴とし、末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる。一方、「リビングラジカル重合法」は特殊な重合系を用いることにより重合体生長末端が停止反応などの副反応を起こさずに生長することを特徴とする。その結果、「リビングラジカル重合法」ではほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる。

連鎖移動法

「連鎖移動剤法」は「一般的なラジカル重合法」と比べて比較的定量的に重合体末端に官能基を導入することができるため本発明においても利用可能である。しかし、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、連鎖移動剤の回収等の処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く粘度の高い重合体になってしまうという問題もある。

【0011】

連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2

つの方法が例示される。

【0012】

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

リビングラジカル重合

ラジカル重合は重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため一般的には制御が難しいとされている。しかしながら「リビングラジカル重合法」は上述の重合法とは異なり、ラジカル重合でありながら停止反応等の副反応が起こりにくく分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができるという特徴を有する。

【0013】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0014】

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0015】

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュー

ルズ (Macromolecules) 、1994年、27卷、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP) などがあげられる。

【0016】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・サエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117卷、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28卷、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272卷、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいは Sawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28卷、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

【0017】

本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu (I) を触媒として用いた時のCu (II') に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である (Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。

【0018】

本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0019】

以下に、リビングラジカル重合について説明する。

そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル (=N-O[.]) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミノキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0020】

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0021】

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド

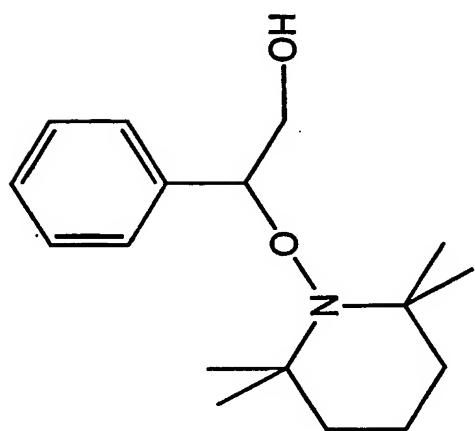
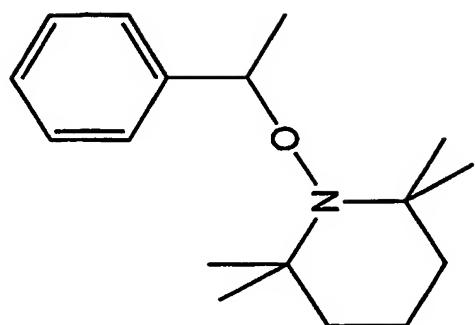
等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0022】

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0023】

【化1】



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。

【0024】

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

原子移動ラジカル重合

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

【0025】

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ （ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^3-C(H)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(H)(X)-C(O)R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-C(O)R^4$ 、
(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

$R^3-C_6H_4-SO_2X$

(上記の各式において、 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)
等が挙げられる。

【0026】

有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤としてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式(1)に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。

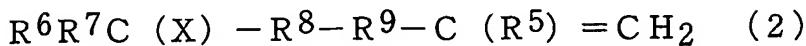
$-C(R^1)(R^2)(X) \quad (1)$

(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。 X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基とともに重合を開始しない特定の官能基を併せ持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の官能基を、他方の主鎖末端に一般式(1)に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。このような特定の官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシリル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0027】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。

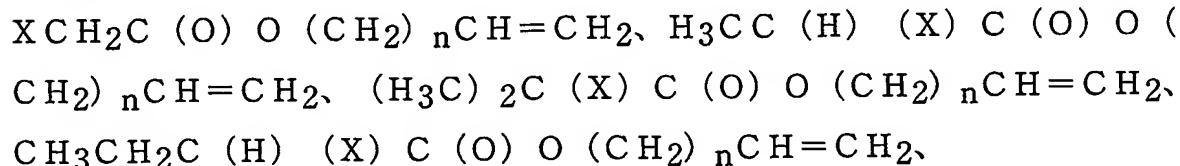


(式中、R⁵は水素、またはメチル基、R⁶、R⁷は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、R⁸は、-C(O)O-（エステル基）、-C(O)-（ケト基）、またはo-, m-, p-フェニレン基、R⁹は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基R⁶、R⁷の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R⁶とR⁷は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

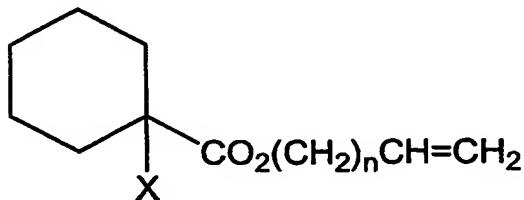
【0028】

一般式(2)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

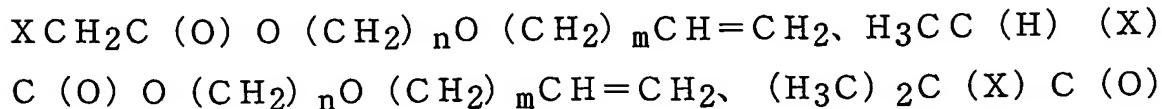


【0029】

【化2】



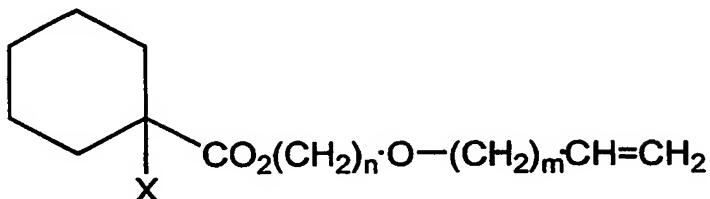
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



$O-(CH_2)_nO-(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O$
 $(CH_2)_nO-(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

【0030】

【化3】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3$
 $C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3CH_2$
 $C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ 、 o
 $, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH$
 $=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-O-$
 $(CH_2)_m-CH=CH_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

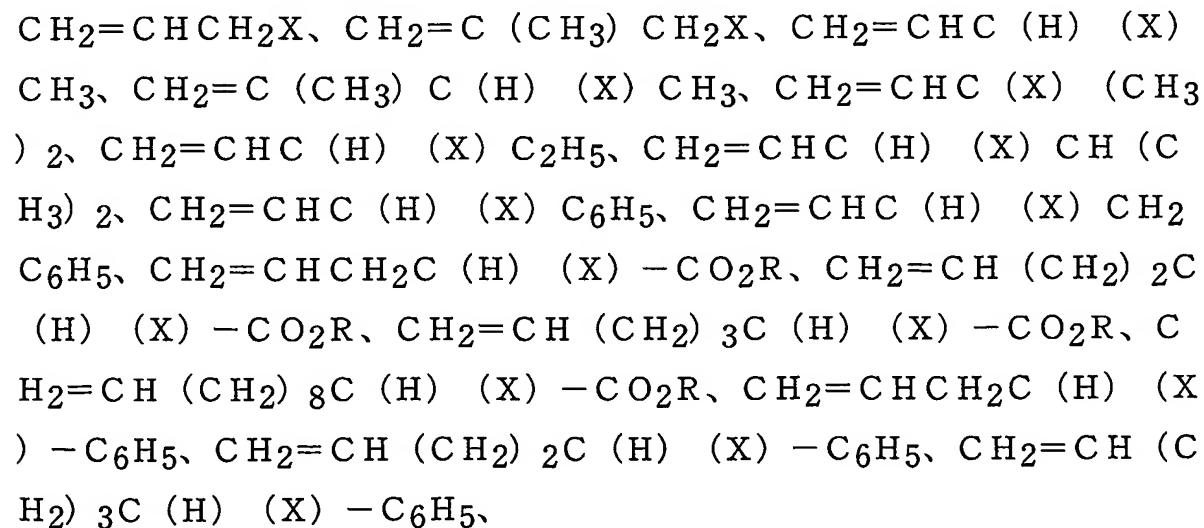


(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)
O-（エステル基）、-C(O)-（ケト基）、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す）

R⁸は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでいても良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0031】

一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、



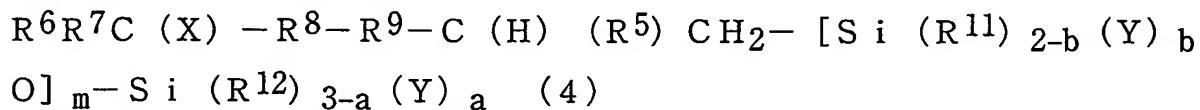
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)
等を挙げることができる。

【0032】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、
 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{CH}_2=\text{CH}- (\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、
 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{CH}_2=\text{CH}- (\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)
 等である。

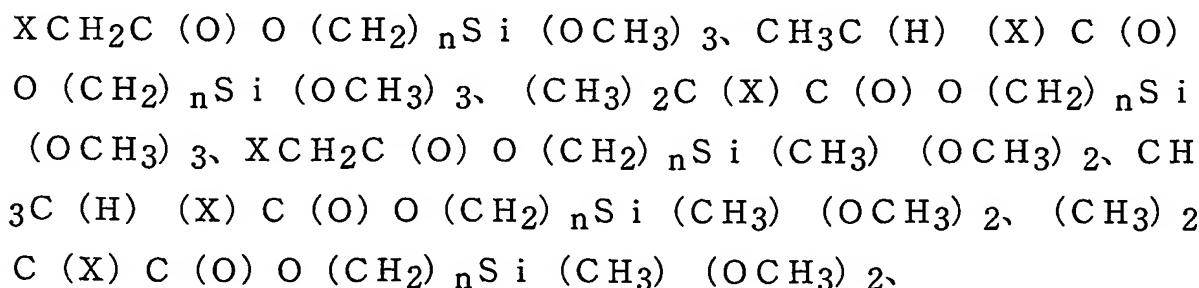
【0033】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。

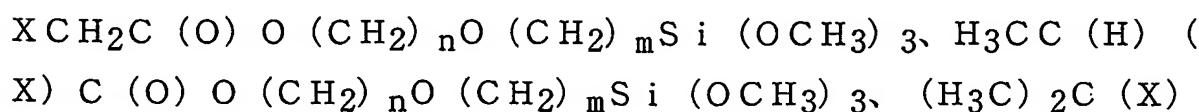


(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、Xは上記に同じ、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+m b \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数、)



C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_mS i (OCH₃)₃、CH₃CH₂C (H) (X)
) C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_mS i (OCH₃)₃、XCH₂C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_mS i (CH₃) (OCH₃)₂、H₃CC (H) (X) C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_m-S i (CH₃) (OCH₃)₂、(H₃C)₂C (X)
) C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_m-S i (CH₃) (OCH₃)₂、CH₃CH₂C (H) (X) C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_m-S i (CH₃) (OCH₃)₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂S i (OCH₃)₃、o, m, p-C H₃C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₂S i (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₂S i (OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₂O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₂O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₂O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₂O-(CH₂)₃S i (OCH₃)₃、

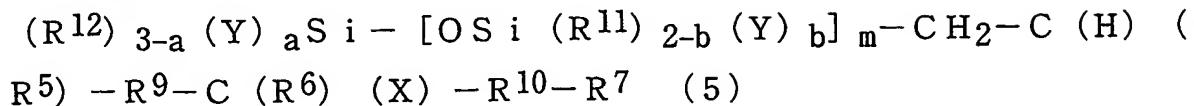
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0034】

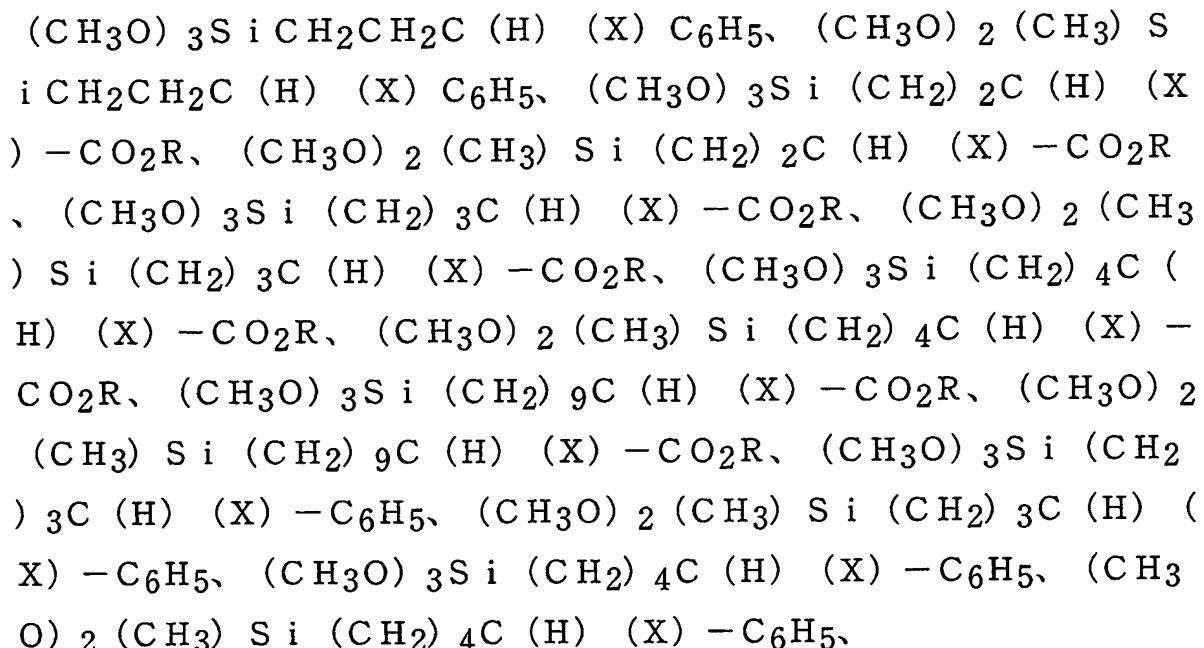
上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)

で示される構造を有するものが例示される。



(式中、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

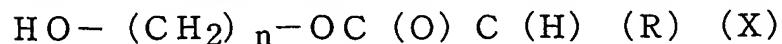


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

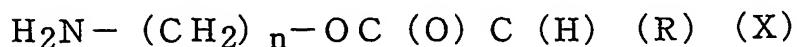
【0035】

上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

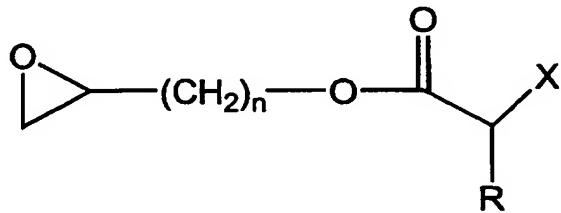


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0036】

【化4】

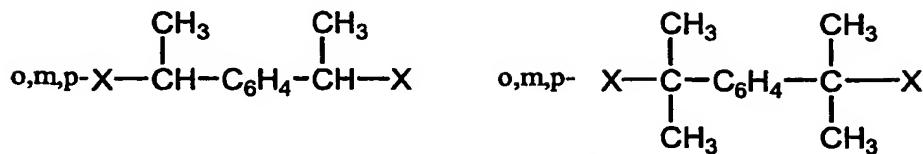
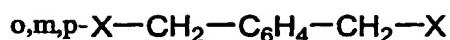


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

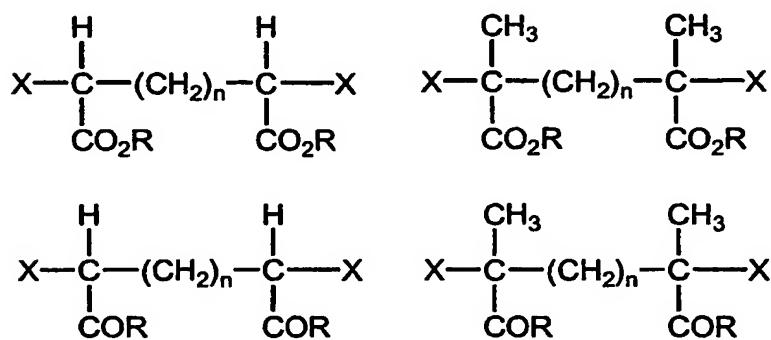
本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためにには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0037】

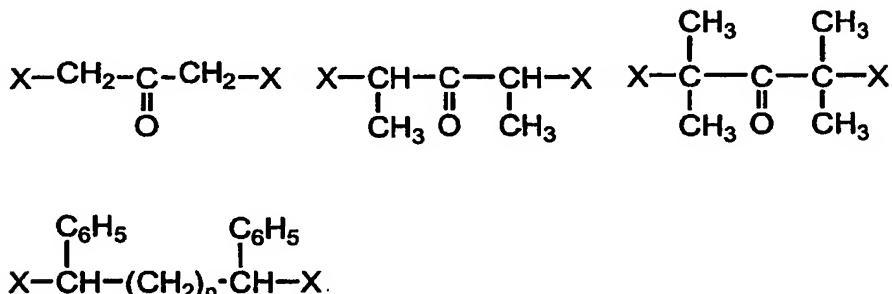
【化5】



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



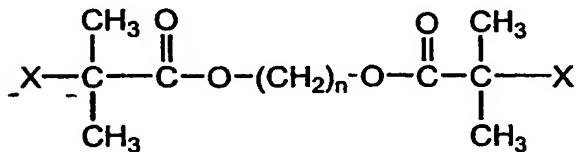
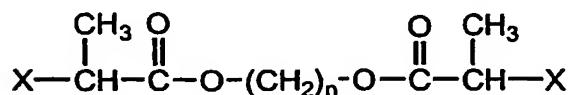
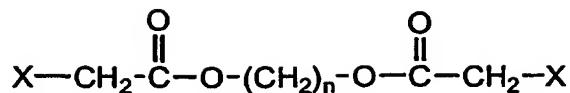
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



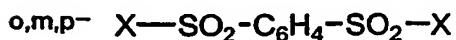
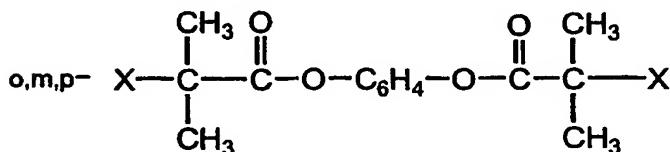
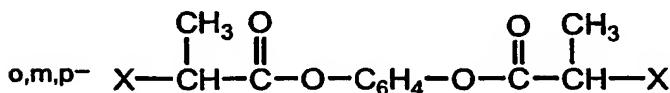
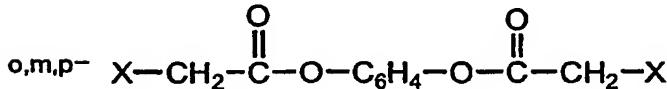
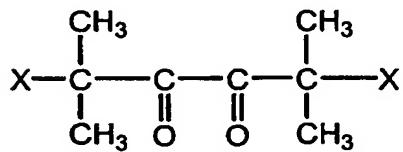
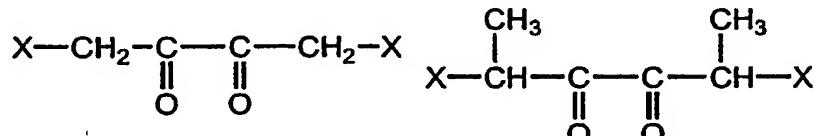
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

【0038】

【化6】



(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

【0039】

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものすべて好適に用いることができる。

【0040】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために $2, 2'$ -ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0041】

重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパンール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；N, N-ジメチル

ホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0042】

限定はされないが、重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

<ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基>

アルケニル基

本発明におけるアルケニル基は、限定はされないが、一般式(7)で表されるものであることが好ましい。

H₂C=C(R¹³) - (7)

(式中、R¹³は水素又は炭素数1～20の有機基を示す。)

一般式(7)において、R¹³は水素又は炭素数1～20の有機基である。炭素数1～20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。

- (CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₂CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₂CH₃)₂、-C(CH₃)₂-(CH₂)_n-CH₃、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-C₆H₅、-C₆H₄(CH₃)、-C₆H₃(CH₃)₂、-(CH₂)_n-C₆H₅、-(CH₂)_n-C₆H₄(CH₃)、-(CH₂)_n-C₆H₃(CH₃)₂

(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、R¹³としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0043】

さらに、限定はされないが、重合体(I)のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共にカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。

【0044】

アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素

結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

アルケニル基の位置

本発明の硬化性組成物の硬化物にゴム的な性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、アルケニル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全てのアルケニル基が分子鎖末端に有するものである。

【0045】

上記アルケニル基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に開示されている。しかしながらこれらの方は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、アルケニル基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、 M_w/M_n で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得るために、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

【0046】

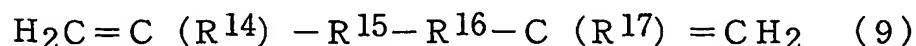
以下に本発明のアルケニル基について説明する。

<アルケニル基導入法>

以下にビニル系重合体へのアルケニル基導入法について説明するが、これらに限定されるものではない。

アルケニル基の導入方法

(A-a) ラジカル重合、好ましくはリビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(9)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、R¹⁴は水素またはメチル基を示し、R¹⁵は-C(O)O-、またはo-, m-, p-フェニレン基を示し、R¹⁶は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。R¹⁷は水素又は炭素数1～20の有機基を示す)

一般式(9)において、R¹⁷は水素又は炭素数1～20の有機基である。炭素数1～20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。

- (CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₂CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-CH(CH₂CH₃)₂、-C(CH₃)₂-(CH₂)_n-CH₃、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-(CH₂)_n-CH₃、-C₆H₅、-C₆H₄(CH₃)、-C₆H₃(CH₃)₂、-(CH₂)_n-C₆H₅、-(CH₂)_n-C₆H₄(CH₃)、-(CH₂)_n-C₆H₃(CH₃)₂

(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、R¹⁷としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0047】

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0048】

(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

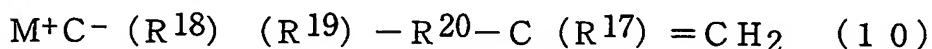
【0049】

(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換す

る方法。

【0050】

(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R¹⁷は上記に同じ。R¹⁸、R¹⁹はともにカルバニオンC-を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基を示す。R²⁰は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。M⁺はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す。)

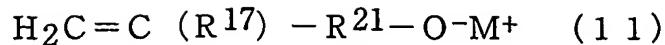
R¹⁸、R¹⁹の電子吸引基としては、-CO₂R（エステル基）、-C(O)R（ケト基）、-CON(R₂)（アミド基）、-COSR（チオエ斯特ル基）、-CN（ニトリル基）、-NO₂（ニトロ基）等が挙げられるが、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNが特に好ましい。なお、置換基Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0051】

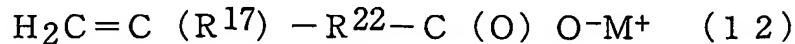
(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0052】

(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

などが挙げられる。

【0053】

本発明では（A-a）（A-b）のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、ビニル系重合体の合成方法としてリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0054】

（A-c）から（A-f）に挙げられるような反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を利用する方法においては、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としてハロゲン化物を連鎖移動剤とする連鎖移動重合法又は有機ハロゲン化物若しくはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とする原子移動ラジカル重合法が好ましいが、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

（A-a）から（A-f）の中でも制御がより容易である点から（A-b）、（A-f）の方法が好ましい。以下に（A-b）、（A-f）の導入方法について詳述する。

ジエン化合物添加法「（A-b）法」

（A-b）法は、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合により得られるビニル系重合体に重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物（以下、ジエン化合物という。）を反応させることを特徴とする。

【0055】

ジエン化合物の少なくとも2つのアルケニル基は互いに同一又は異なっていてもよい。アルケニル基としては末端アルケニル基 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{R}'$ ； R は水素又は炭素数1～20の有機基、 R' は炭素数1～20の有機基であり、 R

とR'は互いに結合して環状構造を有していてもよい。] 又は内部アルケニル基
 $[R' - C(R) = C(R) - R']$ ；Rは水素又は炭素数1～20の有機基、R'
 は炭素数1～20の有機基であり、二つのR若しくは二つのR'は互いに同一
 であってもよく異なっていてもよい。二つのRと二つのR'のうちいずれか二つ
 が互いに結合して環状構造を有していてもよい。] のいずれでもよいが、末端ア
 ルケニル基がより好ましい。Rは水素又は炭素数1～20の有機基であるが、炭
 素数1～20の有機基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20の
 アリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましい。これらの中でもRとし
 ては水素又はメチル基が特に好ましい。

【0056】

また、ジエン化合物のアルケニル基のうち、少なくとも2つのアルケニル基は
 共役していてもよい。

【0057】

ジエン化合物の具体例としては例えば、イソブレン、ピペリレン、プタジエン
 、ミルセン、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエ
 ソン、4-ビニル-1-シクロヘキセン等が挙げられるが、1、5-ヘキサジエン
 、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエンが好ましい。

【0058】

ビニル系モノマーのリビングラジカル重合を行い、得られた重合体を重合系よ
 り単離した後、単離した重合体とジエン化合物をラジカル反応させることにより
 、目的とする末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることも可能であるが、重合反応の終期あるいは所定のビニル系モノマーの反応終了後にジエン化
 合物を重合反応系中に添加する方法が簡便であるのでより好ましい。

【0059】

ジエン化合物の添加量は、ジエン化合物のアルケニル基のラジカル反応性によ
 って調節する必要がある。2つのアルケニル基の反応性に大きな差があるときには重合成長末端に対してジエン化合物は当量又は小過剰量程度でもよいが、2つの
 アルケニル基の反応性が等しい又はあまり差がないときには2つのアルケニル
 基の両方が反応し、重合末端同士がカップリングするので、ジエン化合物の添加

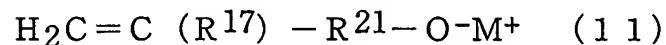
量は重合体生長末端に対して過剰量であることが好ましく、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

求核置換法「(A-f) 法」

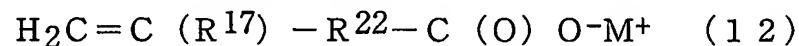
(A-f) 法は反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、アルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換することを特徴とする。

【0060】

アルケニル基を有するオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンとしては特に限定されないが、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるものが挙げられる。



(式中、R¹⁷、M⁺は上記に同じ。R²¹は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、R¹⁷、M⁺は上記に同じ。R²²は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの具体例としては、例えばアンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1～1.2当量である。

【0061】

上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、

アリルアルコール等のアルケニルアルコールの塩；エチレングリコールモノアリルエーテル等のアリロキシアルコール類の塩；アリルフェノール、アリロキシフェノール等のアルケニル基含有フェノール性水酸基塩；10-ウンデシレン酸、4-ペントン酸、ビニル酢酸等のアルケニル基含有カルボン酸塩；等が挙げられ

る。

【0062】

M^+ は対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

【0063】

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの使用量は、ハロゲンに対して過剰量であればよく、好ましくは1～5当量、より好ましくは1～2当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。

【0064】

この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、比較的極性の高い溶媒が好ましく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中でもアセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル等の極性溶媒がより好ましい。反応温度は限定されないが、一般に0～150℃、より好ましくは室温～100℃である。

【0065】

また、反応促進剤として反応系にアミン類、アンモニウム塩、クラウンエーテル類等を添加してもよい。

【0066】

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの代りに前駆体であるアルコール又はカルボン酸を用いて反応系中で塩基と作用させることによりオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンを調製してもよい。

【0067】

ビニル系重合体の側差又は主鎖中にエステル基が存在する場合には求核性の高いオキシアニオンを用いるとエステル交換を引き起こす可能性があるので求核性の低いカルボキシレートアニオンを用いることがより好ましい。

水酸基からアルケニル基への変換方法

アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作らせ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0068】

(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

【0069】

(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

【0070】

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法。

【0071】

(A-k) 水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応

させ、残存イソシアネート基にアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる方法。アルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物としては特に限定されないが、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが挙げられる。

【0072】

ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トルイレンジイソシアネート、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トルイレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用しうるほか、2種以上を併用することもできる。またロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0073】

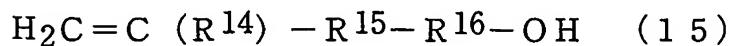
よりすぐれた耐候性を生かすためには、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

水酸基を有するビニル系重合体の合成方法

(B) および(A-g)～(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のようない方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0074】

(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(15)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させ

る時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0075】

(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

【0076】

(B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0077】

(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示される過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0078】

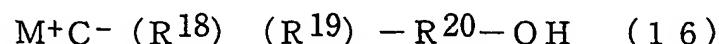
(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0079】

(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0080】

(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(16)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、は上記に同じ)

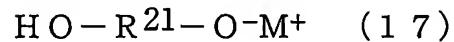
R¹⁸、R¹⁹の電子吸引基としては、-CO₂R（エステル基）、-C(O)R（ケト基）、-CON(R₂)（アミド基）、-COSR（チオエステル基）、-CN（ニトリル基）、-NO₂（ニトロ基）等が挙げられるが、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNが特に好ましい。なお、置換基Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0081】

(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、かかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0082】

(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(17)あるいは18に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R²¹およびM⁺は前記に同じ)



(式中、R²²およびM⁺は前記に同じ)

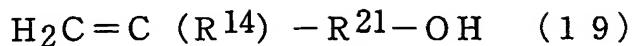
M⁺、反応条件、溶媒等については(A-f)の説明で述べたものすべてを好適に用いることができる。

(B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0083】

このような化合物としては特に限定されないが、一般式(19)に示される化

合物等が挙げられる。



(式中、R¹⁴およびR²¹は上述したものと同様である。)

上記一般式(19)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、8-オクテノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。等が挙げられる。

【0084】

本発明では(B-a)～(B-e)及び(B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、ビニル系重合体の合成方法としてビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0085】

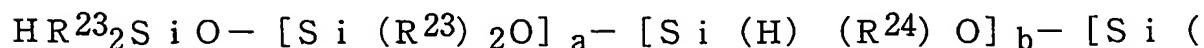
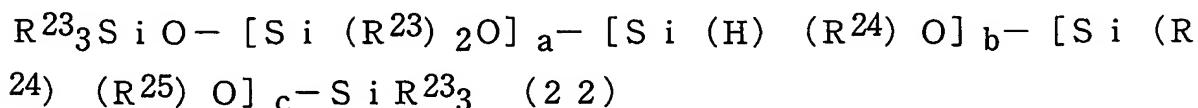
(B-f)から(B-i)に挙げられるような反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を利用する方法においては、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としてハロゲン化物を連鎖移動剤とする連鎖移動重合法又は有機ハロゲン化物若しくはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とする原子移動ラジカル重合法が好ましいが、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0086】

(B-a)から(B-j)の合成方法のなかでも制御がより容易である点から(B-b)、(B-i)の方法が好ましい。

<<ヒドロシリル基含有化合物(I I)について>>

(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては、(A)成分のアルケニル基を少なくとも1個の有するビニル系重合体と架橋により硬化できるヒドロシリル基含有化合物であれば特に制限はなく、各種のものを用いることができる。例えば、一般式(22)または(23)で表される鎖状ポリシロキサン；



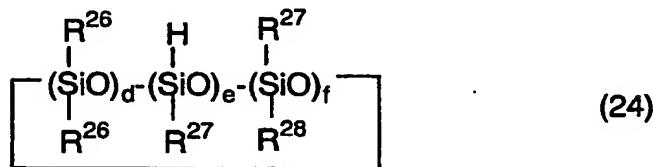
R^{24) (R^{25) O] c-SiR^{23) H (23)}}}

(式中、R²³およびR²⁴は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、R²⁵は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。aは0≤a≤10、bは2≤b≤100、cは0≤c≤100を満たす整数を示す。)

一般式(24)で表される環状シロキサン；

【0087】

【化7】

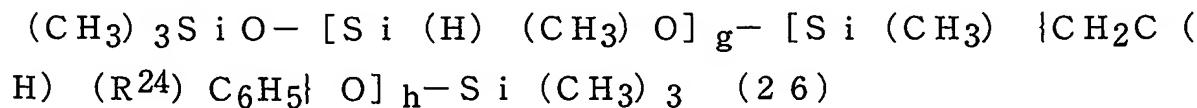
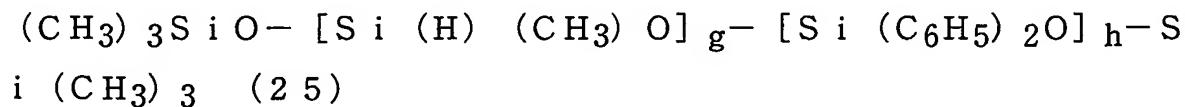


(式中、R²⁶およびR²⁷は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、R²⁸は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。dは0≤d≤8、eは2≤e≤10、fは0≤f≤8の整数を表し、かつ3≤d+e+f≤10を満たす。)

等の化合物を用いることができる。

【0088】

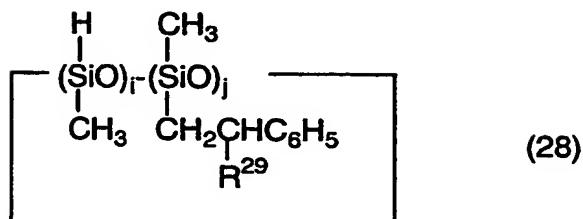
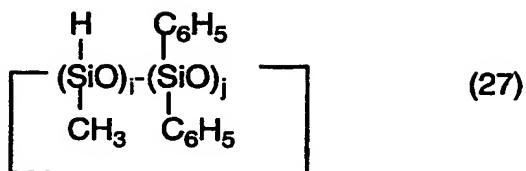
これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式(25)、(26)で表される鎖状シロキサンや、一般式(27)、(28)で表される環状シロキサンが好ましい。



(式中、R²⁴は水素またはメチル基を示す。gは2≤g≤100、hは0≤h≤100の整数を示す。C₆H₅はフェニル基を示す。)

【0089】

【化8】



(式中、R²⁹は水素、またはメチル基を示す。iは $2 \leq i \leq 10$ 、jは $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ を満たす整数を示す。C₆H₅はフェニル基を示す。)

(B) 成分の少なくとも1個のヒドロシリル基を有する化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式(22)から(28)に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることができる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O,O'-ジアリルビスフェノールA、3,3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

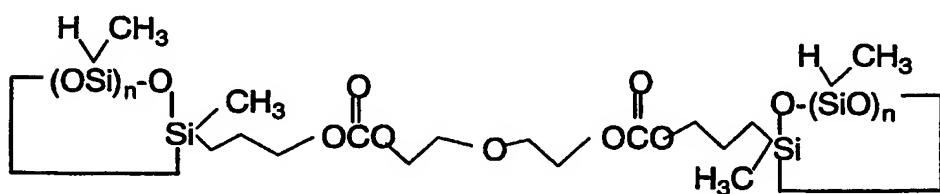
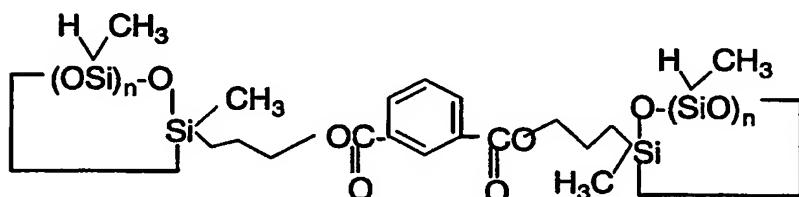
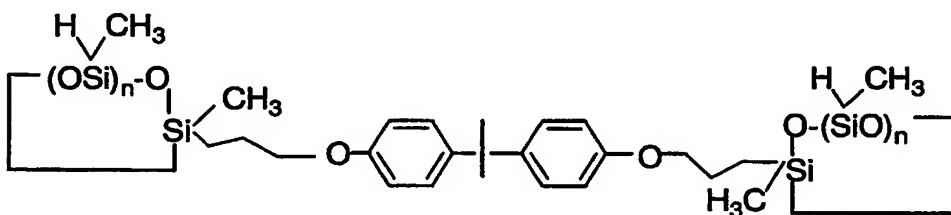
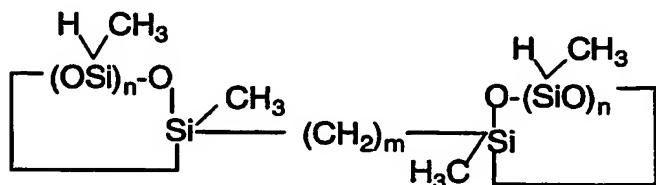
【0090】

上記一般式(22)から(28)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆ

つくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらにはビニル系重合体（I）への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0091】

【化9】



(nは2～4の整数、mは5～10の整数)

<< (C) ヒドロシリル化触媒について>>

本発明の（C）成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金一

ビニルシロキサン錯体 {例えば、 $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ }；白金一ホスフィン錯体 {例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ }；白金一ホスファイト錯体 {例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)}、 $Pt(acac)_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金一炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【0092】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金一オレフィン錯体、白金一ビニルシロキサン錯体、 $Pt(acac)_2$ 等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} モル以上用いない方がよい。

<< (D) 金属石鹼>>

また、本発明の(D)成分である金属石鹼については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。金属石鹼とは、一般に長鎖脂肪酸と金属イオンが結合したものであり、脂肪酸に基づく無極性あるいは低極性の部分と、金属との結合部分に基づく極性の部分を一分子中に合わせて持つていれば使用できる。長鎖脂肪酸としては、例えば炭素数1～18の飽和脂肪酸、炭素数3～18の不飽和脂肪酸、脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。これらの中では、入手性の点から炭素数1～18の飽和脂肪酸が好ましく、離型性の効果の点から炭素数6～18の飽和脂肪酸が特に好ましい。金属イオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金

属の他に亜鉛、コバルト、アルミニウム、ストロンチウム等が挙げられる。金属石鹼をより具体的に例示すれば、ステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸リチウム、ラウリン酸リチウム、オレイン酸リチウム、2-エチルヘキサン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、12-ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、オレイン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、2-エチルヘキサン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、12-ヒドロキシステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、12-ヒドロキシステアリン酸鉛、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸マンガン、リシノール酸バリウム、などが例示される。これらの金属石鹼の中では、入手性、安全性の点からステアリン酸金属塩類が好ましく、特に経済性の点から、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛からなる群から選択される1つ以上のものがもっとも好ましい。この金属石鹼の添加量としては特に制限はないが、通常(A)成分100重量部に対して0.025~5重量部の範囲で使用し、0.05~4重量部使用するのが好ましい。配合量が多すぎる場合は硬化物の物性の低下をきたし、少なすぎると目的とする金型離型性が得られないことになる。

<< (E) 補強性シリカ>>

本発明の組成物の(E)成分である補強性シリカとしては、ヒュームドシリカ、沈降法シリカなどが挙げられる。これらの中でも粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが補強性の効果から好ましい。また、表面処理シリカ、例えば、オルガノシラン、オルガノシラザン、ジオルガノシクロボリシロキサン等で表面処理されたものは、成形に適した流動性を発現しやすいた

めさらに好ましい。補強性シリカ系のより具体的な例としては、特に限定されないが、フュームドシリカの1つである日本エアロジル社のエアロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipsil等が挙げられる。この補強性シリカの添加量としては特に制限はないが、(A)成分に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～80重量部、特には1～50重量部用いることが好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、補強性の改善効果が充分でないことがあり、100重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下したりすることがある。また、本発明の補強性シリカは単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

<<硬化性組成物>>

本発明の硬化性組成物には、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、難燃剤、老化防止材、充填材、可塑剤、硬化性調整剤、物性調整剤、接着性付与剤、貯蔵安定性改良剤、溶剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などを必要に応じて適宜配合してもよい。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0093】

また、ビニル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜用いることができる。

<充填材>

本発明の硬化性組成物には、(E)成分である補強性シリカの他に、各種充填材を必要に応じて用いても良い。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、シリカ(フュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等)、カーボンブラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニ

ウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス纖維およびガラスフィラメント、炭素纖維、ケブラー纖維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填材等が挙げられる。

【0094】

これら充填材のうちでは沈降性シリカ、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。

【0095】

特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、溶融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。なかでも、比表面積（ BET 吸着法による）が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、通常 $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末状のシリカが好ましい。またその表面が、オルガノシランやオルガノシラサン、ジオルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカが更に好ましい。

【0096】

また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

【0097】

更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面

処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリノ酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1～5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

【0098】

特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

【0099】

一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や增量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

【0100】

重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いため

に好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のが好ましく、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $2.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や增量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

【0101】

なお、比表面積の値とは、測定方法としてJIS K 5101に準じて行なった空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器SS-100型を用いるのが好ましい。

【0102】

これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大いに期待できる。

【0103】

充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体100重量部に対して、充填材を5～1000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20～500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40～300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1000重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

<微小中空粒子>

また、更に、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ること

とを目的として、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用しても良い。

【0104】

このような微少中空粒子（以下バルーンという）は、特に限定はされないが、「機能性フィラーの最新技術」（CMC）に記載されているように、直径が1m以下、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体が挙げられる。特に、真比重が 1.0 g/cm^3 以下である微少中空体を用いることが好ましく、更には 0.5 g/cm^3 以下である微少中空体を用いることが好ましい。

【0105】

前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系バルーンの具体例として、シラスバルーンとしてイヂチ化成製のウインライト、三機工業製のサンキライト、ガラスバルーンとして日本板硝子製のカルーン、住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMING製のMICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING製のCELA MIC GLASSMODULES、3M製のGLASS BUBBLES、シリカバルーンとして旭硝子製のQ-CEL、太平洋セメント製のE-SPHERES、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING製のCERO SPHERES、FILLITE U. S. A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHEES、カーボンバルーンとして呉羽化学製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

【0106】

前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示でき、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン

ン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレンーアクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

【0107】

これらの有機系バルーンの具体例として、フェノールバルーンとしてユニオンカーバイド製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES VF-O、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL製のSARAN MICROSPHERES、日本フィラメント製のエクスパンセル、松本油脂製薬製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてARCO POLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BASF WYANDOTE製のEXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS、架橋型スチレンーアクリル酸バルーンには日本合成ゴム製のSX863(P)が、市販されている。

【0108】

上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さらに、これらバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリプロピレングリコール等で分散性および配合物の作業性を改良するために処理したものも使用することができる。これらの、バルーンは配合物を硬化させた場合の物性のうち、柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコストダウンするために使用される。

【0109】

バルーンの含有量は、特に限定されないがビニル系重合体100重量部に対して、好ましくは0.1~50部、更に好ましくは0.1~30部の範囲で使用できる。この量が0.1部未満では軽量化の効果が小さく50部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある

。またバルーンの比重が0.1以上のは場合は3~50部、更に好ましくは5~30部が好ましい。

<可塑剤>

配合できる可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプロレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等が挙げられる。

【0110】

なかでも数平均分子量500~15000の重合体である高分子可塑剤は、添加することにより、該硬化性組成物の粘度および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物

性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキッド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。なお、限定はされないがこの高分子可塑剤は、官能基を有しても有しなくても構わない。

【0111】

上記で高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15000と記載したが、好ましくは800～10000であり、より好ましくは1000～8000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、また、アルキッド塗装性が改善できないことがある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

【0112】

これらの高分子可塑剤のうちで、ビニル系重合体と相溶するものが好ましい。中でも相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でも（メタ）アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がさらに好ましい。このアクリル系重合体の合成法は、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法（U S P 4 4 1 4 3 7 0、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、U S P 5 0 1 0 1 6 6）にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが東亞合成品UPシリーズ等が挙げられる（工業材料1999年10月号参照）。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をも挙げができる。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことから好ましく、更には原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

【0113】

高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.8未満が好ましい。1.7以下がより好ましく、1.6以下がなお好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。

【0114】

上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤を更に併用しても良い。

【0115】

なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0116】

可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ビニル系重合体100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

【0117】

上記のような可塑剤以外にも、本発明においては、次に述べる反応性希釈剤を用いても構わない。反応性希釈剤としては、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を有する有機化合物が挙げられる。この化合物は、硬化前の組成物の粘度を低下させるとともに、硬化反応時にはヒドロシリル基含有化合物（II）のSi-H基とヒドロシリル化反応により結合し、結局網目構造に取り込まれるものである。このため本発明においては、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を有する有機化合物であれば特に制限はないが、本発明のビニル系重合体（I）との相溶性が良好であるという観点からエステル基などの極性基をもった化合物が好ましい。また分子量は低いほど相溶し易くなるため好ましいが、充分相溶するものであればある程度高くても構わない。また、本発明の組成物の特徴である耐熱性、耐候性等の観点からはこの反応性希釈剤化合物中にはヒドロシリル化に対する活性の低い炭素-炭素不飽和結合は有さないことが更に好ましい。

【0118】

また、反応性希釈剤化合物として、硬化養生中に揮発し得るような低沸点の化合物を用いた場合は、硬化前後で形状変化を起こしたり、揮発物により環境にも悪影響を及ぼしたりすることから、常温での沸点が100℃以上である有機化合

物が特に好ましい。反応性希釈剤化合物の具体例としては1-オクテン、4-ビニルシクロヘキセン、酢酸アリル、1,1-ジアセトキシ-2-プロパン、1-ウンデセン酸メチル、8-アセトキシ-1,6-オクタジエン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0119】

一方、反応性希釈剤化合物の添加量は、ビニル系重合体（I）とヒドロシリル基含有化合物（II）とのヒドロシリル化反応による3次元的架橋構造の形成を妨げない範囲内であれば、特に制限はない。すなわち、反応性希釈剤化合物の添加量が過剰になった場合、ヒドロシリル基含有化合物（II）のSi-H基は反応性希釈剤化合物の不飽和基とのヒドロシリル化反応により消費されてしまい、ビニル系重合体（I）による3次元架橋構造の形成が不充分になることがある。

【0120】

反応性希釈剤化合物はビニル系重合体（I）100重量部に対し0.1～100重量部、好ましくは0.5～70重量部、特には1～50重量部用いることが好ましい。

<溶剤>

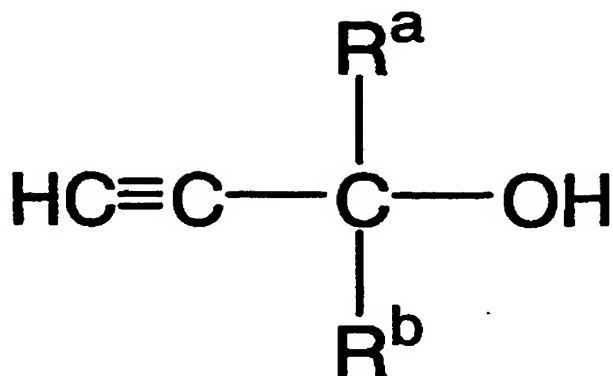
配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

<硬化性調整剤>

配合できる硬化調整剤としては、脂肪族不飽和結合を含む化合物が挙げられる。例えば、

【0121】

【化10】



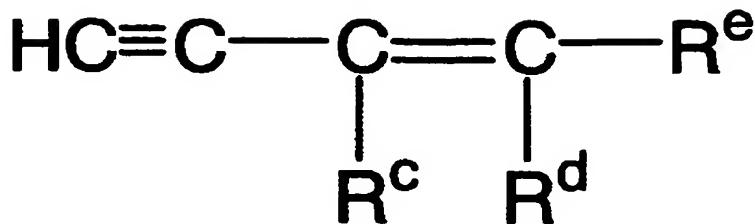
(式中、R^a、R^bは、同一または異なって、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、または、炭素数6～10のアリール基を表し、両者は相互に連結していてもよい。)で示されるアセチレンアルコール類が例示される。特に、これらアセチレンアルコール類においては、R^aあるいはR^bのかさ高さが貯蔵安定性に大きく関与しており、R^aあるいはR^bがかさ高いものが高温での貯蔵安定性に優れることから好ましい。しかし、かさ高いものになりすぎると、貯蔵安定性には優れるものの、硬化性が悪くなるという欠点があり、貯蔵安定性と硬化性のバランスのとれたアセチレンアルコールを選ぶことが重要である。貯蔵安定性と硬化性のバランスのとれたアセチレンアルコールの例としては、2-フェニル-3-ブチシン-2-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ヘキシン-3-オール、3-エチル-1-ペンチン-3-オール、2-メチル-3-ブチシン-2-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール等があげられる。

【0122】

アセチレンアルコール類以外の高温での貯蔵安定性を改良する脂肪族不飽和結合を含む化合物としては、

【0123】

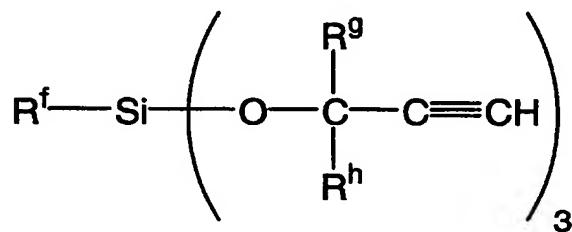
【化11】



(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一または異なって、水素原子または炭素数1～6の炭化水素基であり、 R^c 、 R^d 、 R^e の炭素数の総和は2～6である。ただし、 R^c と R^d 、または、 R^d と R^e が、炭化水素基である場合には、相互に連結してもよい。)で示されるエン－イン化合物、

【0124】

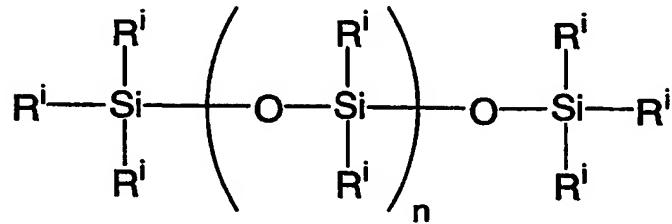
【化12】



(式中、 R^f 、 R^g 、 R^h は、同一または異なって、炭素数1～10の炭化水素基である。ただし、 R^g と R^h は相互に連結してもよい。)で示されるシラン化合物、

【0125】

【化13】

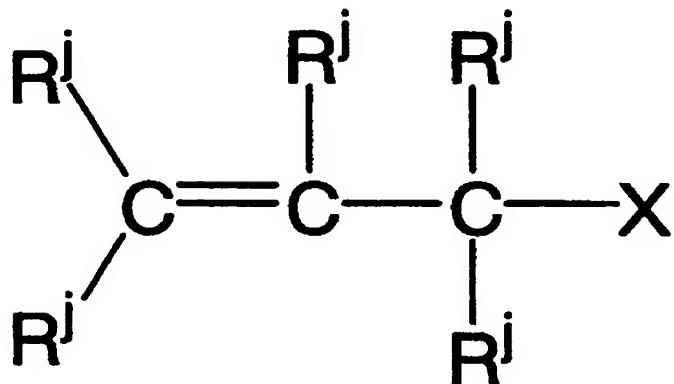


(式中、 R^i は、それぞれ同一でも異なっていてもよいが、そのうち少なくとも1つはアセチレン性不飽和結合を有する、炭素数1～10の炭化水素基である。

nは、1～10の整数を表す。)で示されるポリシロキサン化合物

【0126】

【化14】



(式中、Rjは、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン、または、炭素数1～10の1価の炭化水素基を表す。Xは、塩素、臭素などのハロゲン基、または、アルコキシ基である。)で示されるオレフィン系化合物、酢酸ビニル等のオレフィン系アルコールの脂肪族カルボン酸エステル、テトラビニルシロキサン環状体、2-ペンテンニトリルなどの脂肪族不飽和結合を含むニトリル類、アルキルアセチレンジカルボキシレート、マレイン酸エステル、ジオルガノフマレート等が例示される。

硬化性調整剤の使用量としては、(A)成分および(B)成分に均一に分散する限りにおいては、ほぼ任意に選ぶことができるが、(C)成分のヒドロシリル化触媒に対して、2～10000モル当量の範囲で用いることが好ましい。硬化性調整剤は単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。

<接着性付与剤>

本発明の硬化性組成物を成形ゴムとして単独で使用する場合には、特に接着性付与剤を添加する必要はないが、異種基材との二色成形等必要な場合には、ビニル系重合体(I)とヒドロシリル基含有化合物(II)との架橋反応を著しく阻害せず、また得られる硬化物物性に著しい影響を及ぼさず、本発明の効果である金型離型性に影響を及ぼさない程度に接着性付与剤を添加することが可能である。配合できる接着性付与剤としては、硬化性組成物に接着性を付与するものであれば特に限定されないが、架橋性シリル基含有化合物が好ましく、更にはシランカ

カップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。

【0127】

それらの中でも分子中にエポキシ基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の炭素原子および水素原子以外の原子を有する有機基と架橋性シリル基を併せ持つシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、イソシアネート基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類；イソシアヌレート基を有するアルコキシシラン類としては、トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；アミノ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；メルカプト基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メル

カプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；カルボキシル基を有するアルコキシシラン類としては、 β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ハロゲン基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類等が挙げられる。

【0128】

また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0129】

更にこれらの中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基あるいは(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。これらを更に具体的に例示すると、エポキシ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等が、(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0130】

また、接着性を更に向上させるために、架橋性シリル基縮合触媒を上記接着性付与剤とともに併用することができる。架橋性シリル基縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫等の有機錫化合物、アルミニウムアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラブロキシチタン等の有機チタン化合物などが挙げられる。

【0131】

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリインシアネート等が挙げられる。

【0132】

上記接着性付与剤は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して、0.01～20重量部配合するのが好ましい。0.01重量部未満では接着性の改善効果が小さく、20重量部を越えると硬化物物性に悪影響を与える。好ましくは0.1～10重量部であり、更に好ましくは0.5～5重量部である。

【0133】

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

<<硬化物の作製方法>>

ビニル系重合体（I）とヒドロシリル基含有化合物（II）は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0134】

本発明においては、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化性組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生

産を行う上で好都合である。特に、熱硬化させる温度は、100℃～180℃の範囲内が好ましい。100℃より低い温度では、組成物が貯蔵安定性に優れているため、硬化反応はほとんど進行しないが、100℃程度以上になると、急激にヒドロシリル化反応が進行し、短い時間で硬化物を得ることができる。

【0135】

本発明による硬化性組成物は、比較的高温でも貯蔵安定性に優れることから、組成物をより低い粘度で扱うことが可能となり、高温での液状射出成形等に好適である。

【0136】

本発明において、硬化性組成物を流動させる際には、30℃以上100℃未満の温度で行うのが好ましいが、40℃以上80℃未満の温度で流動させることがより好ましい。

【0137】

また、本発明においては、硬化性組成物を30℃以上100℃未満の温度で流動させるとともに、さらに30℃以上で流動させながら硬化反応をおこなうことができる。すなわち本発明の硬化性組成物を、射出成形（RIM、LIM等）用樹脂として用いることも可能である。

<<成形方法>>

本発明の硬化性組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば、注型成形、圧縮成形、トランフラー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形などが挙げられる。特に自動化、連續化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。

<<用途>>

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、注型材料、人工大理石、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

【0138】

更に、本発明の硬化性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Oリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイアフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Oリング、ドレンインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガスケット、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、ブーリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガスケット（ジッパーガスケット）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート

類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッジングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

【0139】

【実施例】

以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0140】

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。また、本実施例において「トリアミン」とは、ペンタメチルジエチレントリアミンをいう。

【0141】

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、G P Cカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex G P C K-804；昭和電工製）、G P C溶媒としてクロロホルムを用いた。

【0142】

金型離型性の評価は、金型からの硬化物の取れやすさを下記の4段階で評価した。

- ◎：金型から硬化物が抵抗なくとれる
- ：抵抗はあるが硬化物はとれる
- △：抵抗があり硬化物の一部が金型に残る
- ×：抵抗があり硬化物が金型からとれない

（製造例1）

攪拌機、ジャケット付きの250L反応機にCuBr（1.11kg）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（5.0kg）を加え、ジャケットに温水を通水し70℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（6.

6 k g)、アクリル酸エチル(9. 5 k g)、アクリル酸メトキシエチル(7. 8 k g)及び2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル(3. 09 k g)とアセトニトリル(5. 0 k g)の混合物を加え、さらに70℃で30分程度攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン(以下トリアミンという)を加え、反応を開始した。反応途中トリアミンを適宜添加し、内温70から80℃程度で重合を行った。重合工程で使用したトリアミン総量は45 gであった。反応開始から4時間後に80℃で減圧下、加熱攪拌することにより未反応のモノマー、アセトニトリルを脱揮した。濃縮物にアセトニトリル(29. 9 k g)、1, 7-オクタジエン(28. 4 k g)、トリアミン(446 g)を添加して6時間攪拌を続けた。混合物を80℃で減圧下、加熱攪拌することによりアセトニトリル、未反応の1, 7-オクタジエンを脱揮させ、濃縮した。濃縮物にトルエン(120 k g)を加え、重合体を溶解させた。重合体混合物中の固体銅をバグフィルター(HAYWARD製、公称濾布孔径1 μm)によりろ過した。ろ液にキヨーワード500SH(協和化学製：共重合体100重量部に対して2重量部)、キヨーワード700SL(協和化学製：共重合体100重量部に対して2重量部)を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)で120℃、2時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、共重合体を得た。共重合体を180℃で12時間加熱脱揮(減圧度10 torr以下)することにより共重合体中からBr基を脱離させた。

【0143】

共重合体にトルエン(共重合体100重量部に対して100重量部)、キヨーワード500SH(協和化学製：共重合体100重量部に対して2重量部)、キヨーワード700SL(協和化学製：重合体100重量部に対して2重量部)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(Irganox1010；チバスペシャリティケミカルズ0. 05部)を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)で130℃、4時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、アルケニル基末端共重合体{アルケニル末端ポリ(アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル)}の共重合体[P1]を得た。

【0144】

共重合体[P1]の数平均分子量は18000、分子量分布は1.1であった。共重合体1分子当たりに導入された平均のアルケニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.9個であった。

(実施例1)

製造例1で得られた共重合体[P1]100部に補強性シリカとしてアエロジルR974(一次粒子の平均径12nm:日本アエロジル製)20部、金属石鹼としてステアリン酸マグネシウム(商品名SM-1000、堺化学製)1部を配合し、更に3本ペイントロールを用いて充分混合した。その後、共重合体[P1]に対して鎖状シロキサン(分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個のα-メチルスチレン基を含有する:Si-H基量 3.70mmol/g)を、鎖状シロキサンのSiH基が、共重合体[P1]のアルケニル基の1.8当量分となる量を添加し、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液(1.32×10^{-5} mmol/ μ l)を、白金換算で共重合体[P1]のアルケニル基の 5×10^{-4} モル当量添加し、更に均一に混合した。このようにして得られた硬化性組成物を50℃の真空オープン内にて充分脱泡した後、ステンレス製の金型に流し込み、温度150℃でプレス加硫を100分間行い、直後に(硬化物が熱いうちに)金型からの離型性を評価した。結果を表1に示した。

(実施例2)

金属石鹼としてステアリン酸カルシウム(商品名SC-100、堺化学製)1部を使用する以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

(実施例3)

金属石鹼としてステアリン酸亜鉛(商品名SZ-100、堺化学製)1部を使用する以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

(実施例4)

金属石鹼としてステアリン酸亜鉛(商品名SZ-100、堺化学製)1部を使用し、プレス加硫後金型を室温まで冷却した後に離型性を評価する以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

(実施例 5)

金属石鹼としてステアリン酸亜鉛（商品名SZ-100、堺化学製）0.5部を使用する以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

(実施例 6)

金属石鹼としてステアリン酸亜鉛（商品名SZ-P、堺化学製）0.5部を使用する以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

(実施例 7)

金属石鹼としてステアリン酸亜鉛（商品名SZ-P、堺化学製）0.5部を使用し、温度200℃でプレス加硫を10分間行なった以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

(実施例 8)

硬化性調整剤として、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール（商品名サーフィノール61、日信化学製）を共重合体[P1]のアルケニル基の 3.0×10^{-4} モル当量添加する以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

(実施例 9)

金属石鹼としてラウリン酸亜鉛（商品名LZ-P、堺化学製）1部を使用する以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

(比較例 1)

金属石鹼を添加しない以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

(比較例 2)

金属石鹼を添加せず、温度200℃でプレス加硫を10分間行なった以外は実施例1と同様にして離型性を評価した。結果を表1に示した。

【0145】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2
金型離型性	○	○	◎	○	◎	◎	◎	○	△	×	×

表1の比較例1～2より、金属石鹼の添加がなければ金型離型性が不十分であり、実施例1～8より、本発明における硬化性組成物は金型離型性に優れることが明らかである。

【0146】

【発明の効果】

本発明は、アルケニル基含有ビニル系重合体、ヒドロシリル基含有化合物、ヒドロシリル化触媒、金属石鹼を必須成分とすることにより、金型離型性に優れた成形用硬化性組成物を提供することができる。このビニル系重合体は、好ましくはリビングラジカル重合、更に好ましくは原子移動ラジカル重合により製造され、これにより、分子量や官能化率が精密に制御されることにより、適正な物性制御が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐油性、耐熱性、耐候性等に優れたビニル系重合体からなる、ヒドロシリル化反応により硬化し得る硬化性組成物において、金型離型性を改良された成形用硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 以下の4成分：

- (A) ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を分子中に少なくとも1個含有するビニル系重合体(I)
- (B) ヒドロシリル基含有化合物(II)、
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D) 金属石鹼

を必須成分とする硬化性組成物。

出願 2002-221373

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月 27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 7日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

3. 変更年月日 2003年 4月 7日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社